

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000561

International filing date: 19 January 2005 (19.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-010306
Filing date: 19 January 2004 (19.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

19. 1. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 1 9 日
Date of Application:

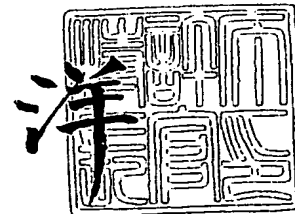
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 1 0 3 0 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 1 0 3 0 6]

出 願 人 三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 2 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 1 1 8 2 0 4

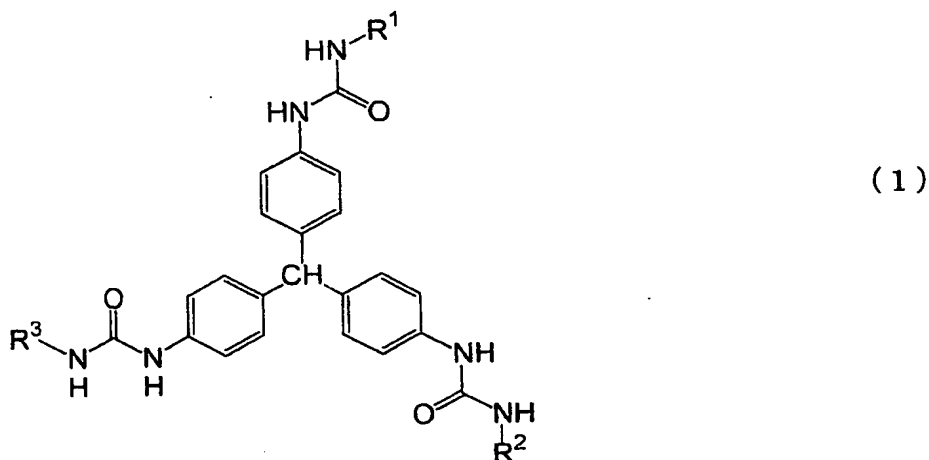
【書類名】 特許願
【整理番号】 P2003-426
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C275/28
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社
 平塚研究所内
 【氏名】 小黒 大
【特許出願人】
 【識別番号】 000004466
 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100117891
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 永井 隆
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 025737
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0102335

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (1) で示されるトリフェニルメタン誘導体。

【化 1】



(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、同一または異なる炭素数 8 ~ 20 のアルキル基である。)

【請求項 2】

式 (1) における $R^1 \sim R^3$ が共に n-ステアリル基である請求項 1 記載のトリフェニルメタン誘導体。

【請求項 3】

請求項 1 乃至 2 のいずれかに記載のトリフェニルメタン誘導体を含有してなるオルガノゲル化剤。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 2 のいずれかに記載のトリフェニルメタン誘導体と有機溶媒を含んでなるオルガノゲル。

【請求項 5】

有機溶媒が疎水性有機溶媒である請求項 4 記載のオルガノゲル。

【書類名】明細書

【発明の名称】トリフェニルメタン誘導体、それを含有するオルガノゲル化剤及びオルガノゲル

【技術分野】

【0001】

本発明はトリフェニルメタン誘導体、それを含有してなるオルガノゲル化剤及びそれによりゲル化されたオルガノゲルに関する。

【背景技術】

【0002】

ゲルとは、コロイド溶液中のコロイド粒子がある条件の下で凝結粒子となって網目組織を構成し、その中に液体を包み込み流動性を失った状態またはそのような状態にある物質をいう。ゲルは、その構成成分である溶媒が、水か有機溶媒かにより、ハイドロゲルとオルガノゲルに分類される。

【0003】

オルガノゲルは、構成成分として水より高沸点の有機溶媒を用いることにより、高温で使用可能なケモメカニカルシステム材料、衝撃・振動吸収材料、医薬品除放射性付与材料、有機物の液体の回収剤、電解液の固体化、化粧品用シリコンオイルゲルなどとして、ハイドロゲルでは達成困難な用途に用いることができる。オルガノゲルの調製は、ハイドロゲルの調製に比して一般に困難であり、したがって調製例も少ない。例えばポリ（ベンジルグルタメート）とジオキサンから構成されるオルガノゲルの調製法が記載されているが、ゲル化には70℃、10～20日といった高温と長時間を要している（非特許文献1参照）。また、ニトロ基を有する芳香族ジカルボン酸から構成されるポリアミドと塩化鉄等の金属塩を用いるオルガノゲル化剤が記載されているが、まずゲル化剤を溶媒に均一に溶解した後凝集剤としての金属塩を添加するといった二段の操作が必要であり、金属塩による着色、容器や器具の腐食といった問題も生じてくる（特許文献1参照）。また、シクロヘキサン誘導体からなるオルガノゲル化剤が記載されているが、最小ゲル化濃度が15g/L以上であり、ゲル化能としては十分なものとはいえない（特許文献2参照。）。

【0004】

【特許文献1】特開平9-95611号公報

【特許文献2】特開2003-64047号公報

【非特許文献1】Macromolecule、23巻、3779頁（1990）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、金属塩などの第二成分（凝集剤）を添加する必要がなく、有機溶媒とともに軽く加熱した後室温に放置しておくだけで極めて高いゲル化能を有するオルガノゲル化剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するためにトリフェニルメタントリイソシアネートと種々のアルキルアミンを反応させて得られる尿素結合を有する誘導体を合成し、そのオルガノゲル化剤としての性能について種々検討を行い、本発明を完成した。すなわち本発明は、

[1] (1) で示されるトリフェニルメタン誘導体、

[2] 式(1)における $R^1 \sim R^3$ が共にステアリル基である[1]記載のトリフェニルメタン誘導体、

[3] [1] 記載のトリフェニルメタン誘導体を含有してなるオルガノゲル化剤、

[4] [2] 記載のトリフェニルメタン誘導体を含有してなるオルガノゲル化剤、

[5] [1] 記載のトリフェニルメタン誘導体と有機溶媒を含んでなるオルガノゲル、

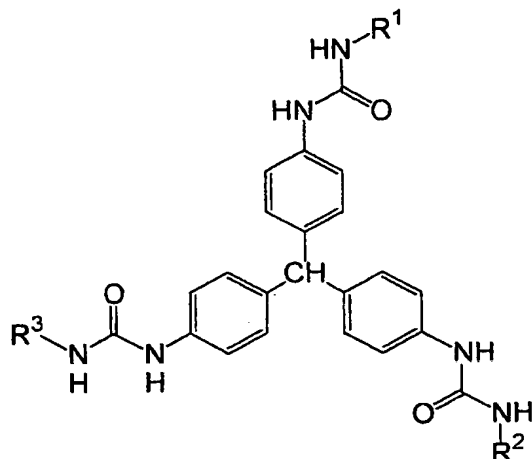
[6] [2] 記載のトリフェニルメタン誘導体と有機溶媒を含んでなるオルガノゲル、お

よび

〔7〕有機溶媒が疎水性有機溶媒である〔5〕または〔6〕記載のオルガノゲルに関するものである。

【0007】

【化2】



(1)

(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、同一または異なる炭素数 8 ～ 20 のアルキル基である。)

【発明の効果】

【0008】

本発明の新規トリフェニルメタン誘導体は、低分子化合物でありながら、トルエン、デカリン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンなどの有機溶媒に対し比較的少量でゲル化能を示す。得られたオルガノゲルは、高温で使用可能なケモメカニカルシステム材料、衝撃・振動吸収材料、薬品基材、薬品除放材料、電解液の固体化、化粧品用シリコンオイルゲルなどとして有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

式 (1) で示されるトリフェニルメタン誘導体において、 R^1 、 R^2 、および R^3 で示される炭素数 8 ～ 20 のアルキル基は、直鎖状であってもよく、また分枝状であってもよい。アルキル基の炭素数は 8 ～ 20 であるが、好ましくは 9 ～ 18 である。これらのアルキル基の具体例としては、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-オクタデシル基、2-エチルヘキシル基、1-エチルペンチル基、1-ヘキシルノニル基、1-(1', 3', 3'-トリメチル)ブチル-4, 6, 6-トリメチルヘキシル基、ラウリル基、ステアリル基、などが挙げられる。式 (1) で示されるトリフェニルメタン誘導体としては、トリス(*n*-ステアリルウレイド)トリフェニルメタン、トリス(*n*-オクチルウレイド)トリフェニルメタン、トリス(*n*-ノニルウレイド)トリフェニルメタン、トリス(オクタデシルウレイド)トリフェニルメタン、トリス(2-エチルヘキシルウレイド)トリフェニルメタン、トリス(1-ヘキシルノニルウレイド)トリフェニルメタン、トリス[1-(1', 3', 3'-トリメチル)ブチル-4, 6, 6-トリメチルヘキシルウレイド]トリフェニルメタンが挙げられ、中でもトリス(*n*-ステアリルウレイド)トリフェニルメタンが好ましく用いられる。

【0010】

式 (1) の化合物は、たとえば、トリフェニルメタントリイソシアネートおよび炭素数 8 ～ 20 のアルキル基を有するアルキルアミンをベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、メチレンクロライド、酢酸エチル、ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミドなどの溶媒の存在下に反応させるか、トリフェニルメタントリアミンに炭素数 8 ～ 20 のアルキル基を有するアルキルイソシアネートを反応させることにより得ることがで

きる。反応温度は室温から使用溶媒の沸点までの温度を選ぶことができる。

【0011】

これらの反応は、室温中で行うことができる。ただし、通常溶媒の沸点またはその近くまで加温してもよい。反応時間は30分～10時間、好ましくは1～5時間程度である。また、塩基性触媒や金属含有触媒を添加することにより反応時間が短縮されることがある。反応混合物から目的物を採取するには、たとえば、反応混合物を貧溶媒に加え晶析して得た析出物を濾過するか、反応混合物をそのまま、または減圧濃縮し、析出物を濾過するか、減圧濃縮物を一旦他の溶媒、例えばアルコール類やアセトン等に溶解した後冷却して析出物を濾過することにより得ることができる。得られた析出物は必要により乾燥してもよい。

【0012】

本発明の式(1)で示されるトリフェニルメタン誘導体は有機溶媒の存在下に網目構造を形成する能力を有し、オルガノゲル化剤として有用である。この網目構造は、高分子化合物や無機化合物のものとは異なり、水素結合などの非共有結合だけで保持される。単一分子から始まって、繊維状会合体の最終的には絡み合った網目構造へと自己集合する過程は熱可逆的である。式(1)で示されるトリフェニルメタン誘導体は、有機溶媒と混合することにより膨潤して透明なオルガノゲルとなる。有機溶媒としては、特にヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、クロロホルム、デカリン、ジメチルホルムアミドなどの疎水性有機溶媒が好ましく、トルエン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、およびデカリンが更に好ましい。本発明のトリフェニルメタン誘導体を用いてオルガノゲルを作る場合の有機溶媒に対するトリフェニルメタン誘導体の使用量は、有機溶媒の種類によって異なるが、通常1～50 g/L、好ましくは2～30 g/Lである。ゲル化温度は室温から有機溶媒の沸点の間で選択することができる。

【実施例】

【0013】

以下に実施例及び試験例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。

【0014】

<実施例1>

反応容器に、ステアリルアミン（関東化学製）2.96 gの乾燥メチレンクロライド10 mL溶液を仕込み、トリフェニルメタントリイソシアネート（TPMTI）の酢酸エチル27重量%溶液（住化バイエルウレタン製デスモジュールRE、NCO当量：441）4.38 gにジメチルアセトアミド（DMAc）10 mLを加えた溶液を滴下ロートを用いて、ゆっくり滴下し、室温で1時間攪拌した。IR（KBr法）における 2230 cm^{-1} のNCO基の消失により、反応の終了を確認した。得られた反応混合物を多量の蒸留水中に加え晶析し、吸引濾過後、真空乾燥させることにより目的生成物を得た。収量10.0 g（収率90%）。

元素分析値（ $\text{C}_{76}\text{H}_{130}\text{N}_6\text{O}_2$ として）

C H N 理論値（%） 77.63, 11.14, 7.15

C H N 実測値（%） 78.1, 11.0, 7.4

【0015】

<ゲル化能試験>

実施例1で得られた化合物について、各種有機溶媒に対するゲル化能について調べた。まず試験管に化合物を入れ、有機溶媒を加えて加熱溶解した。得られた溶液を室温（25℃）で30分静置し、ゲル化の可否を調べ、ゲル化したものについては最小ゲル化濃度（g/L）を求めた。すなわち蓋付試験管に化合物を精秤し、1 mLの各有機溶媒を加えて、80℃に1分間加熱溶解後、25℃の恒温槽に静置した。30分後、試験管を傾けても溶液が染み出さず、軽く振っても形の崩れない状態をゲルと判断した。その結果を表1に示した。

【0016】

表1

有機溶媒	最小ゲル化濃度 (g/L)
トルエン	2
1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン	4
デカリン	2
ジメチルホルムアミド	1.9

【0017】

上記試験結果から明らかなとおり、本発明のトリフェニルメタン誘導体は、低分子の有機化合物でありながら、他の凝集剤の使用を必要とせず、数種類の有機溶媒を加温下でゲル化させる能力を有している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属塩などの第二成分（凝集剤）を添加する必要がなく、有機溶媒とともに軽く加熱した後室温に放置しておくだけで極めて高いゲル化能を有するオルガノゲル化剤を提供する。

【解決手段】 特定の化学構造式で示されるトリフェニルメタン誘導体、該トリフェニルメタン誘導体を含有してなるオルガノゲル化剤。

【選択図】 無し

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-010306
受付番号	50400078672
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 1月20日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 1月19日

特願 2004-010306

出願人履歴情報

識別番号

[000004466]

1. 変更年月日

1994年 7月26日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏名

三菱瓦斯化学株式会社

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

OHTANI, Tamotsu
Ohtani Patent Office
Bridgestone Toranomon Bldg. 6F
25-2, Toranomon 3-chome
Minato-ku, Tokyo 105-0001
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 01 April 2005 (01.04.2005)	
Applicant's or agent's file reference FM-4804	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP05/000561	International filing date (day/month/year) 19 January 2005 (19.01.2005)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 19 January 2004 (19.01.2004)
Applicant MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, **on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau** under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document **submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)** (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
19 January 2004 (19.01.2004)	2004-010306	JP	10 February 2005 (10.02.2005)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Authorized officer

Gevaux David

Facsimile No. +41 22 338 70 10
Telephone No. +41 22 338 8778